Mécanique Quantique

L3 - Physique 2021-2022

Paul-Antoine Hervieux
Unistra/IPCMS
hervieux@unistra.fr

4) Formalisme de la Mécanique Quantique

Mécanique Quantique

0.1.1 Types d'opérateurs linéaires

Définitions

On appelle opérateur un être mathématique qui transforme un élément d'un ensemble en un autre élément de ce même ensemble.

$$\Psi' = \hat{A}\Psi \ , \tag{1}$$

où Ψ et Ψ' appartiennent à $\mathfrak{E}$ un espace vectoriel à n dimensions sur le corps des nombres complexes $\mathbb{C}$. Ψ et Ψ' sont des vecteurs de $\mathfrak{E}$.

- $\hat{A}$ est un opérateur linéaire si $\forall \Psi, \Phi \in \mathfrak{E}^2$ et $\forall \lambda_1$ et $\lambda_2 \in \mathbb{C}^2$ on a

$$\hat{A}(\lambda_1\Psi + \lambda_2\Phi) = \lambda_1\hat{A}\Psi + \lambda_2\hat{A}\Phi \ . \tag{2}$$

- Addition et multiplication des opérateurs

  $\hat{A} \to \hat{A}\Psi$; $\hat{B} \to \hat{B}\Psi$; $\hat{A} + \hat{B} \to (\hat{A} + \hat{B})\Psi$.

- Le produit de $\hat{A}$ et $\hat{B}$ est noté $\hat{A}\hat{B}$.

  C'est un opérateur tel que

$$\hat{A}\hat{B}\Psi = \hat{A}(\hat{B}\Psi) \ . \tag{3}$$

  D'abord $\hat{B}$ sur Ψ puis $\hat{A}$ sur $\hat{B}\Psi$.

Mécanique Quantique

- Inverse d'un opérateur $\Psi' = \hat{A}\Psi$ par définition $\Psi = \hat{A}^{-1}\Psi'$ et $\hat{A}^{-1}\hat{A} = \hat{A}\hat{A}^{-1} = \hat{1}$ (opérateur identité).

  Rq: Alors que tous les nombres, autres que zéro, possèdent un inverse, un opérateur non nul peut ne pas admettre d'inverse.

- Commutateur de deux opérateurs

  En général deux opérateurs ne commutent pas entre eux i.e. $\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$. Par définition le commutateur est donné par

Ordre des opérateurs est important !

$$\left[\hat{A}, \hat{B}\right] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \; . \tag{4}$$

En mécanique classique l'équivalent est le crochet de Poisson $\{A, B\}$ (cf. cours de mécanique analytique).

$$\{f, g\}_{p,q} \equiv \{f, g\} \equiv \sum_i \frac{\partial f}{\partial p_i}\frac{\partial g}{\partial q_i} - \frac{\partial f}{\partial q_i}\frac{\partial g}{\partial p_i}$$

Mécanique Quantique

Produit scalaire

On appelle produit scalaire (PS) sur un espace vectoriel $\mathfrak{E}$ une correspondance qui a tout couple (Ψ, Φ) de deux vecteurs de $\mathfrak{E}$ associe un nombre complexe noté $< \Psi, \Phi >$ satisfaisant aux propriétés suivantes:

- $< \Psi, \Phi >=< \Phi, \Psi >^*$.
- $< \Psi, \Phi + \eta >=< \Psi, \Phi > + < \Psi, \eta > \forall \Psi, \Phi, \eta \in \mathfrak{E}^3$. Le PS est distributif par rapport à l'addition vectorielle.
- $< \Psi, \lambda\Phi >= \lambda < \Psi, \Phi >$.
- Le PS est défini positif si $< \Psi, \Psi >> 0$ pour $\Psi \neq 0$.

Un espace vectoriel complexe muni d'un PS défini positif est appelé un espace hermitien ou préhilbertien.

Propriétés du PS:

- $< \Psi, \Phi >= 0 \Rightarrow$ les vecteurs Ψ et Φ sont orthogonaux.
- $< \lambda\Psi, \Phi >=< \Phi, \lambda\Psi >^*= (\lambda < \Phi, \Psi >)^* = \lambda^* < \Phi, \Psi >^*= \lambda^* < \Psi, \Phi >$.
- La norme de $\Psi \rightarrow ||\Psi|| = \sqrt{< \Psi, \Psi >} \in \mathbb{R}$ car $< \Psi, \Psi >=< \Psi, \Psi >^*$ et $< \Psi, \Psi >> 0$.

Mécanique Quantique

Opérateurs adjoints

Soit $\mathfrak{E}$ un espace vectoriel herminitien et soit $\hat{A}$ un opérateur linéaire sur $\mathfrak{E}$. S'il existe un opérateur linéaire $\hat{A}^+$ sur $\mathfrak{E}$ tel qu'on ait

$$< \Psi, \hat{A}\Phi >=< \hat{A}^+\Psi, \Phi > \forall \Psi, \Phi \in \mathfrak{E}^2 \ , \tag{5}$$

alors $\hat{A}^+$ est l'opérateur adjoint de $\hat{A}$.

1) Propriétés

- $(\hat{A}^+)^+ = \hat{A}$.
- $(\lambda\hat{A})^+ = \lambda^*\hat{A}^+$.

2) Addition et multiplication des opérateurs adjoints

- $\hat{A}^+ + \hat{B}^+$ est l'adjoint de $\hat{A} + \hat{B}$.
- $(\hat{A}\hat{B})^+ = \hat{B}^+\hat{A}^+$.

Mécanique Quantique

Opérateurs hermitiens (hermitiques ou auto-adjoint)

$$\hat{A} = \hat{A}^+ \, . \tag{6}$$

Propriétés

- Somme de deux opérateurs hermitiques = un opérateur hermitique.
- Produit d'un opérateur hermitique par un réel = un opérateur hermitique.
- Comme $(\hat{A}\hat{B})^+ = \hat{B}^+\hat{A}^+ = \hat{B}\hat{A} \neq \hat{A}\hat{B} \Rightarrow$ le produit de deux opérateurs hermitiques n'est pas en général un opérateur hermitique.

  Rq: il est hermitique si $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$.
- Si $\hat{A}$ est hermitique et inversible alors son inverse est hermitique.
- Produit scalaire: $< \Psi, \hat{A}\Phi > = < \Phi, \hat{A}\Psi >^*$ (transposée + conjugué).

cf. représentation matricielle

Opérateurs unitaires

Par définition on a:

$$\hat{A}\hat{A}^+ = \hat{A}^+\hat{A} = \hat{1} \, . \tag{7}$$

- Une importante propriétés des opérateurs unitaires est qu'ils conservent le PS $\Rightarrow < \hat{A}\Psi, \hat{A}\Phi > = < \Psi, \Phi >$.
- Le produit de deux opérateurs unitaires est un opérateur unitaire. Exemple d'opérateurs unitaires: (i) l'opérateur d'évolution $\hat{U} = e^{-i\hat{H}\delta t/\hbar} \Rightarrow \Psi(\vec{r}, t_0 + \Delta t) = \hat{U}\Psi(\vec{r}, t_0)$; (ii) l'opérateur de translation d'espace $\hat{T}_x = e^{-i\hat{p}_x\delta x/\hbar} \Rightarrow \Psi(x + \Delta x, t) = \hat{T}_x\Psi(x, t)$.
- Un opérateur unitaire peut toujours s'écrire comme la somme $\hat{A} = \hat{B} + \hat{C}$ ou $\hat{B}$ et $\hat{C}$ sont hermitiques qui commutent et sont donnés par $\hat{B} = \frac{(\hat{A}+\hat{A}^+)}{2}$ et $\hat{C} = i\frac{(\hat{A}^+ - \hat{A})}{2}$.

à démontrer (bon exercice)

Mécanique Quantique

Fonction d'opérateur

Soit $F(x)$ une fonction de x qui peut s'écrire comme

$$F(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n \ . \tag{8}$$

Si on fait $x \to \hat{A}$ on obtient

$$F(\hat{A}) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \hat{A}^n \ . \tag{9}$$

$F(\hat{A})$ est un opérateur. Par exemple $e^{\hat{A}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\hat{A}^n}{n!}$. Pour que l'opérateur $F(\hat{A})$ existe il faut que la série (9) converge ce qui dépend des valeurs propres de $\hat{A}$ (cf. plus loin) et du rayon de convergence de $F(x)$. cf. Analyse propriétés des séries

Dérivée d'un opérateur

Soit $\hat{A}(\alpha)$ un opérateur dépendant continuement d'un paramètre α on a

$$\frac{d\hat{A}}{d\alpha} = lim_{\Delta\alpha \to 0} \frac{\hat{A}(\alpha + \Delta\alpha) - \hat{A}(\alpha)}{\Delta\alpha} \ . \tag{10}$$

Mécanique Quantique

Espace produit tensoriel

Soient $\mathfrak{E}_p$ et $\mathfrak{E}_q$ deux espaces vectoriels de dimension finie p et q. $\Psi_i \in \mathfrak{E}_p$ et $\Phi_j \in \mathfrak{E}_q$. On a $\mathfrak{E}_{pq} = \mathfrak{E}_p \bigotimes \mathfrak{E}_q$ l'espace produit tensoriel des espaces vectoriels $\mathfrak{E}_p$ et $\mathfrak{E}_q$.

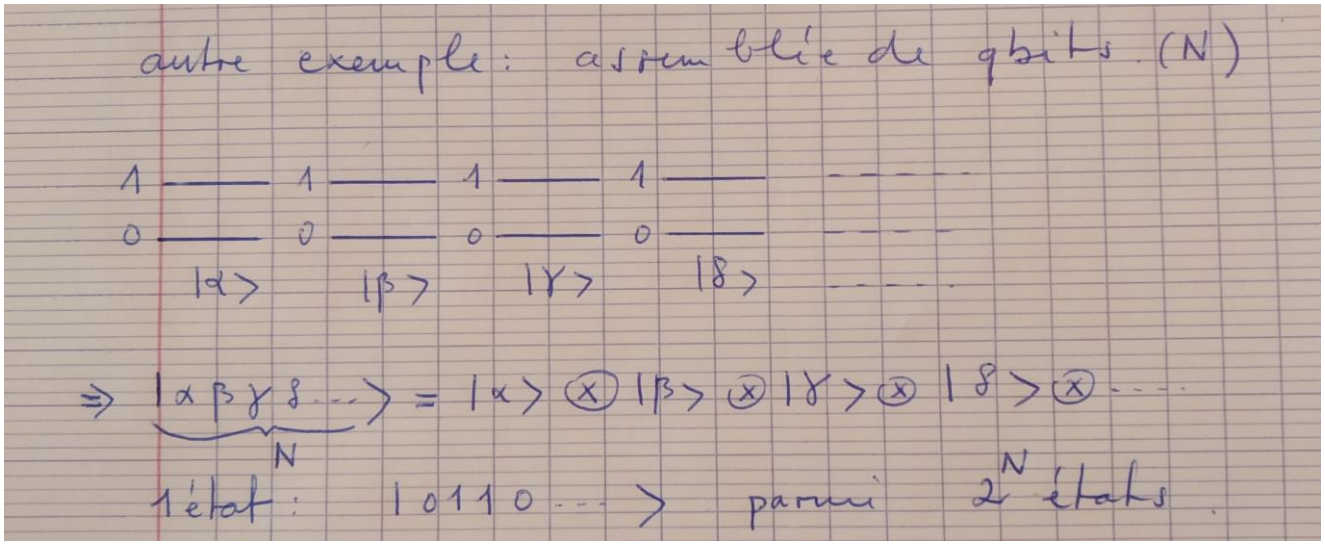
Produit tensoriel d'opérateurs

Soient $\hat{A}$ un opérateur de $\mathfrak{E}_p$ et $\hat{B}$ un opérateur de $\mathfrak{E}_q$ alors $\hat{C} = \hat{A} \bigotimes \hat{B}$ est un opérateur qui agit sur un vecteur $\Psi \bigotimes \Phi \in \mathfrak{E}_{pq}$. L'opérateur $\hat{A} \bigotimes \hat{B}$ est l'opérateur produit tensoriel des opérateurs $\hat{A}$ et $\hat{B}$.

Illustration de l'utilité du produit tensoriel.

Exemple 1: l'Hamiltonien de Hartree (approximation du champ moyen; système de N particules indépendantes). Soit $\hat{h}_i \varphi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}_i)$ ($\hat{h}_i$ n'agit que sur les états de la particule i). Soient $\mathfrak{e}_i$ l'espace vectoriel associé à la particule i et $\mathfrak{E}_N$ l'espace produit tensoriel associé au système de N particules indépendantes $\mathfrak{e}_1 \bigotimes \mathfrak{e}_2 \bigotimes ... \mathfrak{e}_N$. L'opérateur $\hat{\tilde{h}}_1 = \hat{h}_1 \bigotimes \hat{1}_2 ... \bigotimes \hat{1}_N$ représente le prolongement de $\hat{h}_1$ dans $\mathfrak{E}_N$. On a $\hat{H} = \hat{\tilde{h}}_1 + \hat{\tilde{h}}_2 + ... + \hat{\tilde{h}}_N$ et $\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_N) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_N)$ avec $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_N) = \varphi_1(\vec{r}_1) \bigotimes \varphi_2(\vec{r}_2) \bigotimes ... \varphi_N(\vec{r}_N)$ et $E = \sum_{i=1,N} \varepsilon_i$.

Mécanique Quantique



Mécanique Quantique

0.1.2 Vecteurs propres et valeurs propres

Définitions

Soit A un opérateur linéaire. Si Ψ est un vecteur tel que:

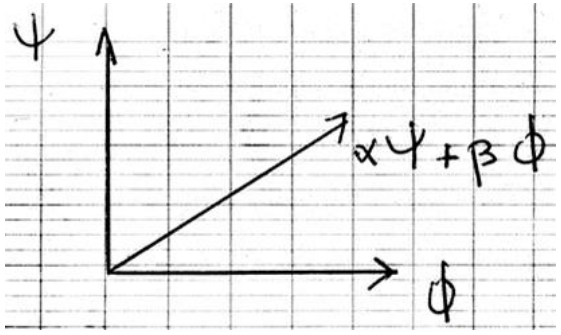
$$\hat{A}\Psi = \lambda\Psi \,, \tag{11}$$

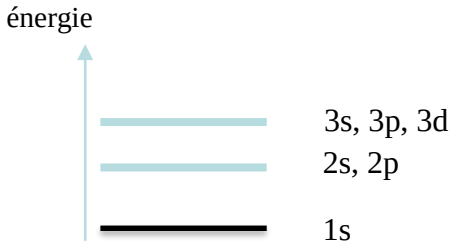
alors Ψ est un vecteur propre de l'opérateur $\hat{A}$ et le nombre complexe λ est appelé la valeur propre de $\hat{A}$ relative au vecteur propre Ψ.

L'ensemble des valeurs propres s'appelle le spectre.

Ce spectre peut-être discret ou continu.

Lorsqu'à une même valeur propre correspondent plusieurs vecteurs propres on dit que la valeur propre est dégénérée (e.g. atome d'hydrogène). Le nombre de vecteurs propres associés à une même valeur propre est l'ordre de la dégénérescence. Soient Ψ et $\Phi \in \mathfrak{E}^2$ tel que $\hat{A}\Psi = \lambda\Psi$ et $\hat{A}\Phi = \lambda\Phi$ alors $\alpha\hat{A}\Psi + \beta\hat{A}\Phi = \hat{A}(\alpha\Psi + \beta\Phi) = \lambda(\alpha\Psi + \beta\Phi)$. Ainsi toute combinaison linéaire $\alpha\Psi + \beta\Phi$ des vecteurs propres associés à une même valeur propre λ est encore un vecteur propre de $\hat{A}$ associé à la même valeur propre. L'espace $\mathfrak{E}_\lambda$ est appelé sous-espace propre associé a λ. On a $\dim\mathfrak{E}_\lambda =$ dégénérescence de λ (cf. dessin).





Mécanique Quantique

Opérateurs hermitiques

Théorème: Toutes les valeurs propres d'un opérateur hermitien (hermitique) sont réelles.

Théorème: Deux vecteurs propres d'un opérateur hermitique correspondant à des valeurs propres distinctes sont orthogonaux entre eux.

La réciproque des deux propriétés ci-dessus est également vérifiée: si un opérateur a toutes ses valeurs propres réelles et si les vecteurs propres associés à deux valeurs propres distinctes sont perpendiculaires entre eux alors l'opérateur est hermitien.

Opérateurs qui commutent

Soient $\hat{A}$ et $\hat{B}$ deux opérateurs qui communtent $\Rightarrow \hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$ si on a $\hat{A}\Psi = \lambda\Psi$ alors $\hat{B}\Psi$ est un vecteur propre de $\hat{A}$ associé à la même valeur propre λ.

Si λ est non dégénérée $\hat{B}\Psi = \alpha\Psi \Rightarrow \Psi$ est vecteur propre de $\hat{B}$ avec la valeur propre α.

Si λ est dégénérée alors $\hat{B}\Psi \in$ au sous-espace E_λ formé par les vecteurs propres de $\hat{A}$ associés à λ. On dit que le sous-espace est stable sous l'action de $\hat{B}$.

Fonction d'opérateur

$\hat{A}\Phi = \alpha\Phi \Rightarrow F(\hat{A})\Phi = F(\alpha)\Phi.$

0.1.3 Matrice d'un opérateur

Définition

Les opérateurs agissant sur les vecteurs d'un espace vectoriel sont des êtres mathématiques définis indépendamment de toute base de l'espace considéré. Le choix d'une base permet d'écrire explicitement un opérateur sous forme d'une matrice qui constitue une représentation de celui-ci.

Soient $\hat{A}$ un opérateur linéaire, $\Psi \in \mathfrak{E}$ de dimension finie et $\{\varphi_i\}$ les vecteurs formant une base orthonormée de $\mathfrak{E}$. On a

$$\Psi = \sum_i c_i \varphi_i \ . \tag{12}$$

Les coefficients c_i sont les composantes de Ψ sur la base $\{\varphi\}$. On a de plus

$$\Psi' = \hat{A}\Psi = \hat{A} \sum_i c_i \varphi_i = \sum_i c_i \hat{A} \varphi_i \ , \tag{13}$$

avec

$$\hat{A}\varphi_i = \sum_j a_{ji} \varphi_j \ . \tag{14}$$

Les nombres complexes a_{ji} constituent les éléments de matrice de l'opérateur $\hat{A}$ définie sur la base $\{\varphi_i\}$. Dans un espace vectoriel de dimension n on a:

$$\mathcal{A} = \begin{pmatrix} a_{11} & \cdots & a_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & \cdots & a_{nn} \end{pmatrix} \tag{15}$$

Mécanique Quantique

Propriétés

- $\hat{C} = \alpha\hat{A} + \beta\hat{B} \rightarrow \mathcal{C} = \alpha\mathcal{A} + \beta\mathcal{B}$.
- $\hat{A}\hat{B} \rightarrow \mathcal{A}\mathcal{B}$ produit matriciel = produit de matrices: $\mathcal{A}\mathcal{B} \rightarrow (ab)_{ki} = \sum_j a_{kj}b_{ji}$.
- Soit $\hat{A}$ un opérateur linéaire et $\hat{A}^+$ son adjoint on a $a^*_{jk} = (a^+)_{kj}$. On a défini $\hat{A} \rightarrow \mathcal{A} \rightarrow a_{ji}$ et $\hat{A}^+ \rightarrow \mathcal{A}^+ \rightarrow (a^+)_{ji}$ éléments de matrice de $\mathcal{A}^+$. La matrice de $\hat{A}^+$ est la transposée de la matrice conjuguée de $\hat{A}$. Elle est appelée la matrice adjointe de la matrice $\mathcal{A}$ et est notée $\mathcal{A}^+$.
- Si l'opérateur $\hat{A}$ est hermitique alors $\hat{A} = \hat{A}^+ \Rightarrow (a^+)_{kj} = a^*_{jk} = a_{kj}$. Ainsi les éléments de matrice diagonaux sont réels ($a_{jj} \in \mathbb{R}$).
- Trace d'une matrice

  - par définition $\mathrm{Tr}\mathcal{A} \equiv \sum_k a_{kk}$.

  - propriétés: (i) $\mathrm{Tr}(\mathcal{A}\mathcal{B}) = \mathrm{Tr}(\mathcal{B}\mathcal{A})$; (ii) $\mathrm{Tr}(\mathcal{A}\mathcal{B}\mathcal{C}) = \mathrm{Tr}(\mathcal{B}\mathcal{C}\mathcal{A}) = \mathrm{Tr}(\mathcal{C}\mathcal{A}\mathcal{B})$.

Mécanique Quantique

Changement de base

$\varphi_i \to \varphi'_j \Leftrightarrow$ ancienne base $\to$ nouvelle base. On définit $\mathcal{P}$ la matrice de changement de base. Soient p_{ij} ses éléments de matrice on a $\varphi'_j = \sum_i p_{ij}\varphi_i$. Soient $\mathcal{A}$ la matrice de $\hat{A}$ dans φ_i et $\mathcal{A}'$ la matrice de $\hat{A}$ dans φ'_j on a

$$\mathcal{A}' = \mathcal{P}^{-1}\mathcal{A}\mathcal{P} \; . \tag{16}$$

En utilisant la formule de la trace du produit de trois matrices on a

$$\mathrm{Tr}\mathcal{A}' = \mathrm{Tr}(\mathcal{P}^{-1}\mathcal{A}\mathcal{P}) = \mathrm{Tr}(\mathcal{P}\mathcal{P}^{-1}\mathcal{A}) = \mathrm{Tr}\mathcal{A} \; . \tag{17}$$

Ainsi la trace d'une matrice est invariant par changement de base.

Les éléments de la matrice notée $\frac{d\mathcal{A}}{d\alpha}$ représentant l'opérateur $\frac{d\hat{A}}{d\alpha}$ sont donnés par: $\left(\frac{d\mathcal{A}}{d\alpha}\right)_{ij} = \frac{d}{d\alpha}a_{ij}$.